

DOCKET NO.: 267329US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Jean-Thierry SIMONNET

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/13050

INTERNATIONAL FILING DATE: October 16, 2003

FOR: PROCESS FOR DISSOLVING LIPOPHILIC COMPOUNDS IN AQUEOUS  
SOLUTION WITH AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS, AND COSMETIC  
COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

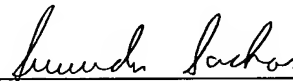
**COUNTRY**  
France

**APPLICATION NO**  
02 13101

**DAY/MONTH/YEAR**  
21 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/13050.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Richard L. Treanor  
Attorney of Record  
Registration No. 36,379

Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)



no 63/03057

REC'D 12 DEC 2003

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

1er dépôt

**INPI** OCT 2002  
INPI PARIS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

0213101

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**INPI**  
N° 11354\*02

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 1/2

**INPI**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 41 11 - 010501

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE L'EU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>21 OCT. 2002</b> Vos références pour ce dossier (facultatif) B02/1021FR-PG OA 02319		<b>Résumé à l'INPI</b> <input checked="" type="checkbox"/> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> Bureau D.A. CASALONGA - JOSSE 8, avenue Percier 75008 PARIS	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b> Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> Demande de brevet initiale N° _____ Date _____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date _____ Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N° _____ Date _____	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Procédé de solubilisation de composés lipophiles en solution aqueuse par des copolymères blocs amphiphiles et composition cosmétique.			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		L'OREAL Société Anonyme _____ _____	
Domicile ou siège Rue Code postal et ville Pays		14 rue Royale 75008 PARIS FRANCE	
Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		Française _____ _____	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

1er dépôt



**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE <b>15 OCT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0213101</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI CB 540 - W / 0103
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		B 02/1021 FR/FB/PG OA 02319
<b>1. MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		Bureau D.A. CASALONGA - JOSSE
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	8, avenue Percier
	Code postal et ville	75 008 PARIS
	Pays	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
<b>2. INVENTEUR (S)</b>		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>3. RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>4. RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> . AC <input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10. SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  C. TRAN
Axel CASALONGA, bm 92 10 41 Conseil en Propriété Industrielle		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**Procédé de solubilisation de composés lipophiles en solution aqueuse par des copolymères blocs amphiphiles et composition cosmétique**

5

10            La présente invention est relative à un procédé de solubilisation de composés lipophiles par des copolymères blocs amphiphiles. Elle concerne également de nouvelles compositions cosmétiques, résultant de la mise en œuvre de ce procédé.

15            Un grand nombre de molécules lipophiles présentent des solubilités très réduites dans les solvants cosmétiques et ont tendance à recristalliser rapidement.

20            Par ailleurs, on cherche à éviter la présence de solvants huileux pour des raisons sensorielles, ou de compatibilité dans le cas de la solubilisation de deux molécules par des solvants respectifs non compatibles l'un avec l'autre ou encore d'innocuité si on ne souhaite pas utiliser de solvants pouvant modifier la fonction barrière de la peau. Ainsi, dans le cas des filtres solaires, pour avoir une photoprotection importante, on est obligé d'avoir de fortes proportions d'huiles solvantes. Ceci peut être nuisible au toucher cosmétique final

25            de la composition les contenant : toucher huileux et gras. On a donc recherché des solutions de formulation permettant d'augmenter la solubilité de ces filtres solaires dans l'eau, en évitant l'usage de solvants comme l'éthanol, l'isopropanol, néfastes pour l'intégrité de la fonction barrière de la peau.

30            Il est connu d'associer certains composés à des molécules lipophiles, notamment la DHEA, afin d'améliorer leur solubilité. Toutefois, aucun de ces composés n'est un copolymère bloc.

            Il est connu d'encapsuler des composés lipophiles dans des micelles de copolymères blocs, par exemple des copolymères diblocs

ou triblocs de poly(éthylène oxyde - propylène oxyde). Toutefois, ces copolymères blocs ne solubilisent pas de manière satisfaisante le composé lipophile.

5 Il apparaît ainsi nécessaire de développer des familles de copolymères facilement disponibles, permettant d'obtenir une solubilisation satisfaisante du composé lipophile par encapsulation dans des micelles stables à température ambiante.

10 La Demanderesse vient de découvrir de façon surprenante qu'en associant à un composé lipophile une quantité efficace d'au moins un copolymère amphiphile bloc comportant au moins un bloc polymérique hydrophile ionique ou non ionique et au moins un bloc polymérique hydrophobe particulier, on parvient à solubiliser de manière satisfaisante le composé lipophile, remédiant ainsi aux inconvénients de l'art antérieur.

15 La présente invention a donc pour objet un procédé pour solubiliser des composés lipophiles dans une phase aqueuse à l'aide de copolymères blocs.

20 Elle a également pour objet une composition cosmétique comprenant un composé lipophile et un copolymère bloc en phase aqueuse.

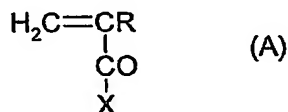
D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

25 Le procédé de solubilisation d'au moins un composé lipophile en phase aqueuse conforme à l'invention est caractérisé en ce qu'il consiste à associer audit composé lipophile une quantité efficace d'au moins un copolymère amphiphile bloc comportant au moins un bloc polymérique hydrophile ionique ou non ionique et au moins un bloc polymérique hydrophobe obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes choisis parmi

30 - le styrène et ses dérivés tels que le 4-butylstyrène,  
- l'acétate de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ ,  
- les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

---

- l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- la caprolactone, le caprolactame,
- les alcènes tels que l'éthylène, le propylène, le butylène et le
- 5 butadiène,
- les oxydes d'alkylène comportant au moins 4 atomes de carbone, et de préférence de 4 à 6 atomes de carbone,
- les dérivés siliconés, conduisant après polymérisation à des polymères siliconés tels que le polydiméthylsiloxane,
- 10 - les monomères vinyliques hydrophobes de formule (A) suivante :



- 15 dans laquelle :
- R est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,
  - X est choisi parmi :
    - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22
    - 20 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) ; hydroxy (-OH) ; amine primaire (-NH<sub>2</sub>) ; amine secondaire (-NHR<sub>1</sub>), tertiaire (-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) ou quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un
    - 25 radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> ne dépasse pas 22. Le composé (A) peut être le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle,
    - 30 l'acrylate de cyclohexyle et l'acrylate d'isobornyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle. R' peut également être un radical perfluoroalkyle, de préférence ayant de 1 à 18 atomes de carbone. Le composé (A) est

alors par exemple l'acrylate d'éthyle perfluorooctyle et le (méth)acrylate de trifluorométhyle.

5 - les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR'$  et  $-NR'R''$  dans lesquels  $R'$  et  $R''$  sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R' + R''$  ne dépasse pas 22,  $R'$  et  $R''$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un  
10 groupement hydroxy ( $-OH$ ); sulfonique ( $-SO_3^-$ ); sulfate ( $-SO_4^-$ ); phosphate ( $-PO_4H_2^-$ ); amine primaire ( $-NH_2$ ); amine secondaire ( $-NHR_1$ ), tertiaire ( $-NR_1R_2$ ) et/ou quaternaire ( $-N^+R_1R_2R_3$ ) avec  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R' + R''$   
15 +  $R_1 + R_2 + R_3$  ne dépasse pas 22.  $R'$  et  $R''$  peuvent également être des radicaux perfluoroalkyles, de préférence ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

20 Par quantité efficace de copolymère amphiphile, on entend une quantité suffisante pour que le copolymère solubilise à lui seul le composé lipophile dans la phase aqueuse, sans recristallisation, ni crémage (pour les molécules huileuses à température ambiante) de celui-ci.

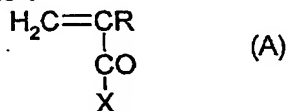
25 Les copolymères blocs utilisés dans le procédé selon l'invention sont notamment ceux qui peuvent former des micelles ou des phases cristal liquide lyotropes de type lamellaire, cubique (directe ou inverse) ou hexagonale (directe ou inverse) au contact de l'eau. Ils sont notamment de type dibloc (A-B), tribloc (B-A-B) ou tribloc (A-B-A), A correspondant au bloc polymérique hydrophile ionique ou non ionique et B au bloc polymérique hydrophobe. Le poids  
30 moléculaire des polymères peut être compris entre 1000 et 100.000 et le rapport A/B peut être compris entre 1/100 et 50/1. En outre, le rapport de concentrations en poids entre le composé lipophile et le copolymère amphiphile bloc utilisés selon l'invention est généralement compris entre 0,005 et 0,5, et de préférence entre 0,005 et 0,2.



Le bloc polymérique hydrophile ionique peut être obtenu à partir de monomères hydrosolubles ou leurs sels, qui peuvent être choisis parmi

- l'acide (méth)acrylique,
- 5 - l'acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS),
- l'acide styrène sulfonique,
- l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
- l'acide vinyl phosphonique,
- l'anhydride maléique,
- 10 - l'acide itaconique,
- le chlorure de diméthyldiallyl ammonium,
- le méthacrylate de diméthylaminoéthyl quaternisé (MADAME),
- le chlorure de (méth)acryloamido propyl triméthyl ammonium
- 15 (APTAC et MAPTAC),
- le chlorure de méthylvinylimidazolium,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (A)

suivante :



20

..... dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,
- X est choisi parmi :
  - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical
  - 25 hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et/ou sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et/ou phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) et/ou amine quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou
  - 30 insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de R' + R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> ne dépasse pas 6. Le radical R' est éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome,

5 chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH) ; amine primaire (-NH<sub>2</sub>) ; amine secondaire (-NHR<sub>1</sub>), tertiaire (-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> ne dépasse pas 6 ;

10 - les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR' et -NR'R'' dans lesquels R' et R'' sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R' + R'' ne dépasse pas 6, R' et/ou R'' étant éventuellement substitués par au moins un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et/ou sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et/ou phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) et/ou amine quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de R' + R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> ne dépasse pas 6. Les radicaux R' et/ou R'' sont éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH) ; amine primaire (-NH<sub>2</sub>) ; amine secondaire (-NHR<sub>1</sub>), tertiaire (-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R'' + R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> ne dépasse pas 6.

25 Le bloc polymérique hydrophile ionique peut également être la polyéthylène imine.

30 Le bloc polymérique hydrophile ionique peut aussi être obtenu à partir de monomères hydrophobes, lesdits monomères hydrophobes étant présents en une quantité suffisamment faible pour que le bloc polymérique hydrophile ionique soit soluble dans l'eau. Les monomères hydrophobes peuvent être choisis parmi

- le styrène et ses dérivés tels que le 4-butylstyrène,
- l'acétate de vinyle de formule CH<sub>2</sub>=CH-OCOCH<sub>3</sub>.

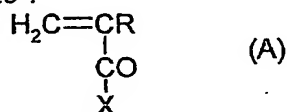
- les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

- l'acrylonitrile,

5 - le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,

- la caprolactone,

- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (A) suivante :



10

dans laquelle :

- R est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,

- X est choisi parmi :

15 - les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}'$  où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

20 - les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}'$  et  $-\text{NR}'\text{R}''$  dans lesquels R' et R'' sont, indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R' + R'' ne dépasse pas 6.

Le bloc polymérique hydrophile ionique est choisi de préférence parmi les dérivés d'acide acrylique.

Le bloc polymérique hydrophile est notamment non ionique.

25 Le bloc polymérique hydrophile non ionique peut être de type polyoxyalkyléné comme par exemple le polyoxyéthylène. Il peut également être la polyvinylpyrrolidone (PVP).

Le bloc polymérique hydrophile non ionique peut également être obtenu à partir de monomères hydrosolubles choisis parmi

30

- le (méth)acrylamide,

- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,

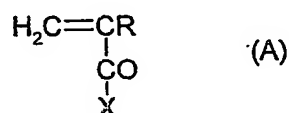
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,

- les N-vinyllactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,

- l'alcool vinylique de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ ,

5 - le (méth)acrylate de glycidyle,

- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (A) suivante :



10

dans laquelle :

- R est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,

- X est choisi parmi :

15 - les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}'$  où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_1$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné,  
20 linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> ne dépasse pas 6 ;

25 - les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}'$  et  $-\text{NR}'\text{R}''$  dans lesquels R' et R'' sont, indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R' + R'' ne dépasse pas 6, R' et R'' étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_1$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) avec R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> étant, indépendamment l'un  
30 de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou

insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R' + R'' + R_1 + R_2$  ne dépasse pas 6.

Le bloc polymérique hydrophile non ionique est choisi de préférence parmi le polyoxyde d'éthylène (POE) et la  
5 polyvinylpyrrolidone (PVP).

Le bloc polymérique hydrophobe est choisi de préférence parmi le polystyrène, le poly(tert.-butylstyrène), le poly(méthylméthacrylate), le poly(éthylacrylate), le poly(butylméthacrylate), les polycaprolactones, les polycaprolactames,  
10 les polydiméthylsiloxanes, les polyoxydes d'alkylène en  $C_3-C_6$ , le poly(acide aspartique), le poly(acide lactique), le poly(acide glycolique), la polyleucine, les polybutadiène, les polyéthylènes, les polypropylènes, les polybutylènes.

Le copolymère bloc est choisi de préférence parmi les  
15 copolymères blocs suivants :

- polystyrène/polyoxyéthylène
- polyméthylméthacrylate/polyoxyéthylène
- polybutylméthacrylate/polyoxyéthylène
- polyoxybutylène/polyoxyéthylène
- 20 - polycaprolactone/polyoxyéthylène
- polyéthylène/polyoxyéthylène
- polyoxyéthylène/polyoxybutylène/polyoxyéthylène.

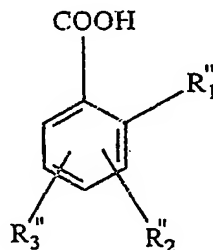
-- Les composés lipophiles sont de préférence ceux ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 0,2% en poids. La mesure est faite  
25 par spectrométrie UV ou HPLC sur une solution aqueuse préalablement préparée de 20 à 80°C pendant 2h, puis ramené à 25°C. Le dosage est réalisé 24h après cette préparation sur le surnageant obtenu après centrifugation de la suspension pour éliminer tous cristaux, ou sur le culot en cas de solubilisation de molécules huileuses, la centrifugation entraînant le crémage de la partie non encapsulée dans les micelles.  
30

Pour que le gain en solubilité soit satisfaisant, la solubilité dans la phase aqueuse du composé lipophile encapsulé dans le copolymère bloc doit être au moins 15 fois supérieure à la solubilité « naturelle » du composé lipophile dans l'eau.

On peut citer à titre d'exemples de composés lipophiles les agents émollients, les anti-inflammatoires, les anti-bactériens, les anti-fongiques, les anti-viraux, les anti-séborrhéiques, les anti-acnéiques, les kératolytiques, les anti-histaminiques, les anesthésiques, les agents cicatrisants, les modificateurs de la pigmentation, les accélérateurs de bronzage, les agents de brunissage artificiel, les liporégulateurs, les agents anti-vieillessement et anti-rides, les émollients, les agents rafraîchissants, les cicatrisants, les protecteurs vasculaires, les répulsifs d'insectes, les déodorants, les agents anti-pelliculaires, les agents anti-chute de cheveux, les huiles essentielles pouvant notamment être choisies parmi les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétiver, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géraniol, et de cade, les parfums, les filtres solaires, les anti-oxydants, les piègeurs de radicaux libres, les agents hydratants.

On peut également citer à titre d'exemples de composés lipophiles les vitamines telles que la vitamine A (rétinol) ou des esters de celle-ci, la vitamine E ou des esters de celle-ci tels que l'acétate de tocophérol, la vitamine D ou des dérivés de celle-ci et la vitamine F ou de dérivés de celle-ci ; les carotènes tels que le  $\beta$ -carotène et les dérivés de ceux-ci tels le lycopène et les dérivés de l'acide salicylique, notamment ceux décrits dans les documents FR-A-2 581 542, EP-A-378 936 et EP-A-570230.

Les dérivés d'acide salicylique peuvent notamment être choisis parmi les dérivés de formule



dans laquelle

R", représente un radical hydroxyle ou un ester de formule



5 dans laquelle R", est un radical aliphatique, saturé ou insaturé comprenant de 1 à 26 atomes de carbone, et de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, une fonction amine ou thiol éventuellement substituée par un radical alkyle comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, et de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,

10 R", et R", indépendamment l'un de l'autre se trouvent en position 3, 4, 5 ou 6 sur le noyau benzénique et représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical: ..



15 dans lequel n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont chacun un entier égal à 0 ou 1, à la condition que R", et R", ne soient pas simultanément des atomes d'hydrogène,

et R", représente un hydrogène, un radical aliphatique saturé comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclisé, un radical insaturé comprenant de 3 à 18 atomes de carbone, portant une à neuf doubles liaisons conjuguées ou non, les radicaux pouvant  
20 être substitués par au moins un substituant choisi parmi les atomes d'halogène (fluor, chlore, brome, iode), les radicaux trifluorométhyle, hydroxyle sous forme libre ou estérifiée par un acide comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou carboxyle libre ou estérifié par un alcool inférieur comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical  
25 aromatique comprenant de 6 à 10 atomes de carbone.

De manière préférée, le dérivé d'acide salicylique est tel que R", représente un radical aliphatique saturé comprenant de 3 à 15 atomes de carbone.

De préférence, le dérivé d'acide salicylique est tel que  $R''_1$  représente un radical hydroxyle.

De préférence, le dérivé d'acide salicylique est tel que  $R''_3$  est en position 5 du noyau benzénique et  $R''_2$  représente un atome  
5 d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, il s'agit des dérivés d'acide n-octanoyl-5-salicylique, n-décanoyl-5-salicylique, n-dodécanoyl-5-salicylique, n-octyl-5-salicylique, n-heptyloxy-5-salicylique, n-heptyloxy-4-salicylique, 5-tert-octylsalicylique, 3-tert-butyl-5-méthylsalicylique, 3-tert-butyl-6-méthylsalicylique, 3,5-diisopropylsalicylique, 5-butoxysalicylique, 5-octyloxysalicylique, propanoyl-5-salicylique, n-hexadécanoyl-5-salicylique, n-oléoyl-5-salicylique, benzoyl-5-salicylique, leurs sels monovalents et divalents et leurs mélanges.

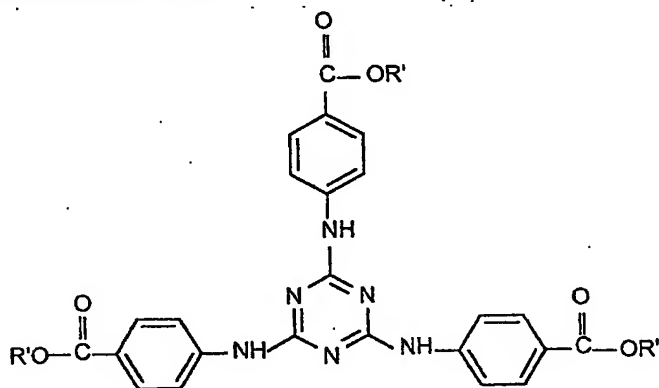
15 Lorsqu'il est un filtre solaire, le composé lipophile peut être choisi parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques ; les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine, de préférence les dérivés de 1,3,5 triazine, tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4,367,390, US  
20 4,724,137, EP 863 145, EP 517 104, EP 570 838, EP 796 851, EP 775 698, EP 878 469, EP 933 376, EP 507 691, EP 507 692, EP 790 243 et EP 944 624 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta$ - $\beta'$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les  
25 dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP 669 323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) : les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US 5,237,071, US 5,166,355, GB 2303546, DE 19726184 et EP 893 119 ; les polymères filtres et silicones filtres  
30 tels que ceux décrits notamment dans la demande WO 93/04665 ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE 19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que

---



décrits dans les demandes EP 0 967 200 et DE 19755649 et leurs mélanges.

Une 1,3,5-triazine préférentielle est la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazine qui est un filtre connu en soi, actif dans l'UV-B, se présentant sous une forme solide, et qui est vendu notamment sous la dénomination commerciale de "UVINUL T150" par la Société BASF. Ce produit répond à la formule suivante :



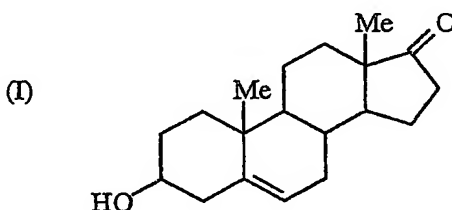
dans laquelle R' désigne un radical 2-éthylhexyle.

D'autres dérivés de 1,3,5-triazine utilisés selon l'invention particulièrement préférés sont : la 2-[(p-(tertiobutylamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-triazine, la 2,4-bis {[4-2-éthylhexyloxy]-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine, la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine, et leurs mélanges.

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane, on préfère tout particulièrement mettre en œuvre le 4-(tert.-butyl)4'-méthoxydibenzoylméthane, ou Butyl Methoxy Dibenzoylmethane, notamment vendu sous la dénomination commerciale de « Parsol® 1789 » par la société HOFFMANN LAROCHE.

Selon la présente invention, les composés lipophiles peuvent également être choisis parmi :

- (1) la déhydroépiandrostérone (DHEA) et ses précurseurs et dérivés chimiques et biologiques, à l'exception du cholestérol et de ses esters et des stérols végétaux tels que les phytostérols et sitostérols, et de leurs esters ; la déhydroépiandrostérone est un stéroïde naturel, produit essentiellement par les glandes corticosurrénales, correspondant à la formule



Elle est connue pour ses propriétés anti-âge liées à sa capacité à promouvoir la kératinisation de l'épiderme (JP-07 196 467) et à lutter contre l'ostéoporose (US 5,824,671), ou encore dans le traitement des peaux sèches, en raison de son aptitude à augmenter la production endogène et la sécrétion de sébum et à renforcer l'effet barrière de la peau (UQ 4,496,556). Il a en outre été proposé d'utiliser le sulfate de DHEA contre l'alopécie (JP-60 142 908) et pour traiter différents signes du vieillissement tels que les rides, la perte d'éclat de la peau et le relâchement cutané (EP-0 723 775).

La DHEA utilisable selon l'invention est par exemple disponible auprès des sociétés SIGMA et AKZO NOBEL.

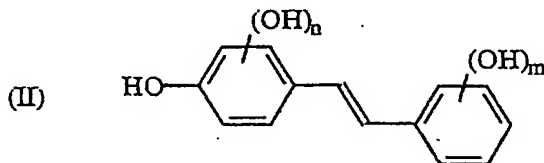
Par précurseur de la DHEA on entend ses précurseurs biologiques immédiats ainsi que ses précurseurs chimiques. Des exemples de précurseurs biologiques

sont la prégnénolone, la 17\_-hydroxypregnénolone, le 5-androstènediol, le sulfate de 17\_-hydroxypregnénolone et le sulfate de 5-androstènediol. Des exemples de précurseurs chimiques sont les sapogénines telles que la diosgénine (spiro-st-5-èn-3-beta-ol), l'hécogénine, la smilagénine et la sarsapogénine, ainsi que des extraits naturels en contenant, en particulier le fénugrec et les extraits de Dioscorées telles que la racine d'igname sauvage ou *Wild Yam*.

Par dérivés de la DHEA, on entend aussi bien ses dérivés métaboliques que ses dérivés chimiques. Comme dérivés métaboliques, on peut citer notamment la 7\_-hydroxy-DHEA, la 7-céto-DHEA, le 5-androstène-3\_-17\_-diol (ou adiol), le sulfate de 5-androstène-3\_-17\_-diol et la 4-androstène-3,17-dione, sans que cette liste soit limitative. Comme dérivés chimiques, on peut citer notamment les sels, en particulier les sels hydrosolubles tels que le sulfate de DHEA, les esters tels que les esters d'acides hydroxycarboxyliques et de DHEA décrits dans US 5,736,537 ou les autres esters tels que le salicylate, l'acétate, le valérate et l'énanthate de DHEA ;

(2) les acides triterpène pentacycliques tels que l'acide ursolique et l'acide oléanolique. Ils sont présents dans les plantes telles que le romarin. Ils sont fréquemment utilisés dans les compositions pharmaceutiques pour leurs nombreuses propriétés thérapeutiques, et notamment pour leurs propriétés anti-inflammatoires, hépatoprotectrices, diurétiques, analgésiques, antimicrobiennes, inhibitrices de certaines activités enzymatiques et anti-tumorales. Dans le domaine cosmétique l'acide ursolique est décrit par exemple comme constituant d'une composition anti-transpirante (FR A 2 541 895) et comme inhibiteur de l'activité de la tyrosinase, enzyme clé de la synthèse mélanique (JP-58/57307).

(3) les hydroxystilbènes, qui sont des composés répondant à la formule générale :



dans laquelle  $n$  est un nombre entier compris entre 1 et 4 inclusivement et  $m$  est un nombre entier compris entre 1 et 5 inclusivement. Cette formule englobe les composés *cis* et *trans*. Selon la présente invention, le terme hydroxystilbène recouvre également les dérivés hydroxyalkylés des composés de formule (II).

Les hydroxystilbènes sont des composés que l'on retrouve à l'état naturel dans les végétaux de la classe des spermatophytes et en particulier dans la vigne. Dans le domaine cosmétique, les hydroxystilbènes sont utilisés, entre autres, comme agents dépigmentants (JP-87-192040) ou agents anti-âge (FR-2 777 186).

Parmi les hydroxystilbènes, on peut citer les mono-, di-, tri-, tétra-, penta- hexa-, hepta-, octo- et nonahydroxystilbènes, ou encore leurs dérivés hydroxyalkylés.

Selon l'invention, les hydroxystilbènes peuvent être utilisés seuls ou en mélanges de toute nature et peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.

Les hydroxystilbènes utilisables selon l'invention sont choisis parmi :

le 4'-hydroxystilbène,

le 2',4'-dihydroxystilbène,

le 3',4'-dihydroxystilbène,

le 4,4'-dihydroxystilbène,

le 2',4',4'-trihydroxystilbène,

le 3',4',4'-trihydroxystilbène,

le 2,4,4'-trihydroxystilbène,

le 3,4,4'-trihydroxystilbène,

le 3,5,4'-trihydroxystilbène,

le 2',3,4'-trihydroxystilbène,

le 2,3',4'-trihydroxystilbène,

le 2',2,4'-trihydroxystilbène,

le 2,4,4',5'-tétrahydroxystilbène,

le 2',3,4',5'-tétrahydroxystilbène,

le 2,2',4,4'-tétrahydroxystilbène,

le 3,3',4',5'-tétrahydroxystilbène,

le 2,3',4,4'-tétrahydroxystilbène,

le 3,3',4,4'-tétrahydroxystilbène,

le 3,3',4',5',5'-pentahydroxystilbène,

le 2,2',4,4',6-pentahydroxystilbène,

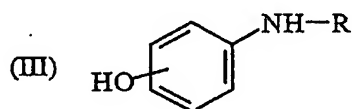
le 2,3',4,4',6-pentahydroxystilbène,  
le 2,2',4,4',6,6'-hexahydroxystilbène.

- 5 Parmi ces composés, le resvératrol (3,5,4'-trihydroxystilbène) est particulièrement préféré parce qu'il est naturellement présent dans la peau des grains de raisin et dans le vin. A cet égard, on peut consulter la revue de Soleas et collaborateurs, (Clinical Biochemistry, vol. 30, n° 2, pages 91 – 113, 1997) qui résume parfaitement l'état des connaissances concernant ce composé et les hydroxystilbènes.
- 10
- (4) les isoflavonoïdes, sous-classe des flavonoïdes, qui sont formés d'un squelette 3-phénylchromane plus ou moins oxydé et pouvant porter différents substituants. Le terme isoflavonoïde regroupe plusieurs classes de composés parmi lesquels on peut citer les isoflavones, les isoflavanones, les roténoïdes, les ptérocarpans,
- 15 les isoflavanes, les isoflavane-3-ènes, les 3-arylcoumarines, les 3-aryl-4-hydroxycoumarines, les coumestanes, les coumaronochromones, ou encore les 2-arylbenzofuranes. Une revue complète des isoflavonoïdes, de leurs sources et des méthodes d'analyse a été publiée dans « The Flavonoids », Harbone éditeur, (1988), chapitre 5 intitulé « Isoflavonoids » par P.M. Dewick, pages 125 – 157.
- 20 Les isoflavonoïdes utilisés selon l'invention ont une solubilité dans l'eau à température ambiante (25°C) inférieure à 0,01 % et peuvent être d'origine naturelle, c'est-à-dire extraits d'un élément d'origine naturelle, le plus souvent une plante, ou avoir été obtenus par synthèse chimique. On préfère les isoflavonoïdes d'origine naturelle.
- 25 On peut citer à titre d'exemples d'isoflavonoïdes d'origine naturelle la génistine. Une sous-classe préférée des isoflavonoïdes est celle des isoflavones englobant aussi bien les formes aglycones (daidzéine, génistéine, glycitéine que les formes glycosylées (daidzine, génistine, glycitine).
- 30 Des procédés de préparation d'isoflavones sont notamment décrits dans les brevets et demandes de brevet WO 95/10530, WO 95/10512, US 5 679 806, US 5 554 519, EP 812 837 et WO 97/26269.

Les isoflavones sont connues en particulier en tant qu'agent anti-oxydants, pour leur propriétés anti-radicalaires et dépigmentantes, ainsi que pour leur capacité à

inhiber l'activité des glandes sébacées (DE-44 32 947). Elles ont également été décrites en tant qu'agents capables de prévenir les signes de vieillissement de la peau (JP1-96106).

- 5 (5) les dérivés d'aminophénol de formule



- 10 dans laquelle R est un radical correspondant à l'une des formules (i), (ii) ou (iii) suivantes

(i)  $-\text{CO}-\text{NR}_1\text{R}_2$

(ii)  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_3$

(iii)  $-\text{SO}_2-\text{R}_3$

où

- 15  $\text{R}_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_{1-6}$ , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, éventuellement hydroxylé,

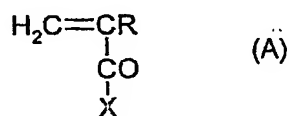
$\text{R}_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical choisi parmi les radicaux alkyle, saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, en  $\text{C}_{12}$  à  $\text{C}_{30}$ , éventuellement hydroxylés, et

- 20  $\text{R}_3$  représente un radical choisi parmi les radicaux alkyle en  $\text{C}_{12}$  à  $\text{C}_{30}$ , saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, y compris polycycliques condensés, et éventuellement hydroxylés.

- 25 On peut citer à titre d'exemples de composés lipophiles préférés selon la présente invention la déhydroépiandrostérone (DHEA), le sulfate de DHEA, la 7-hydroxy-DHEA, la 7-céto-DHEA, la prednisolone, la prednisone, la progestérone, la prégnénolone, la testostérone, la diosgénine, l'hécogénine, l'acide ursolique, l'acide oléanolique, le resvératrol (= 3,5,4'-trihydroxystilbène) et le N-cholestéryloxy-carbonyl-4-aminophénol, les isoflavonoïdes dont la solubilité dans
- 30 l'eau à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) est inférieure à 0,01 %.

L'invention a également pour objet une composition cosmétique comprenant au moins une phase aqueuse, au moins un composé lipophile et une quantité efficace d'au moins un copolymère amphiphile bloc comportant au moins un bloc polymérique hydrophile ionique ou non ionique et au moins un bloc polymérique hydrophobe obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes choisis parmi

- le styrène et ses dérivés tels que le 4-butylstyrène,
- l'acétate de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ ,
- les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- la caprolactone, le caprolactame,
- les alcènes tels que l'éthylène, le propylène, le butylène et le butadiène,
- les oxydes d'alkylène comportant au moins 4 atomes de carbone, et de préférence de 4 à 6 atomes de carbone,
- les dérivés siliconés, conduisant après polymérisation à des polymères siliconés tels que le polydiméthylsiloxane,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (A) suivante :



dans laquelle :

- R est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,
- X est choisi parmi :
- les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}'$  où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène

(iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ), sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ), phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ) ; hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_1$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) ou quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}' + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$  ne dépasse pas 22. Le composé (A) peut être par exemple le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyclohexyle et l'acrylate d'isobornyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle.  $\text{R}'$  peut également être un radical perfluoroalkyle, de préférence ayant de 1 à 18 atomes de carbone. Le composé (A) est alors par exemple l'acrylate d'éthyle perfluorooctyle et le (méth)acrylate de trifluorométhyle.

15 - les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}'$  et  $-\text{NR}'\text{R}''$  dans lesquels  
 ;  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  sont, indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}' + \text{R}''$  ne dépasse pas 22,  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un  
 20 groupement hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ) ; sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ) ; phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_1$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) et/ou quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné,  
 25 linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}' + \text{R}'' + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$  ne dépasse pas 22.  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  peuvent également être des radicaux perfluoroalkyles, de préférence ayant de 1 à 18 atomes de carbone. Le composé (A) peut être par exemple l'acrylate d'éthyle perfluorooctyle et le (méth)acrylate de trifluorométhyle.  
 30

Le bloc polymérique hydrophile ionique ou non ionique, le bloc polymérique hydrophobe, ainsi que le composé lipophile peuvent être choisis parmi ceux décrits ci-dessus.

Le bloc polymérique hydrophile est notamment non ionique.



Le composé lipophile peut être présent dans la composition à des teneurs en poids comprises entre 0,001 et 10% du poids total de la composition.

5 Le mode de mise en œuvre du ou des copolymères blocs et du ou des composés lipophiles à associer sera choisi par l'homme du métier en fonction de la nature chimique du polymère. A titre d'exemple, on citera la nanoprécipitation via un solvant miscible à l'eau, la dialyse ou l'hydratation directe du mélange copolymère bloc/composé lipophile préalablement associés. La nanoprécipitation  
10 consiste à cosolubiliser dans un solvant organique miscible à l'eau et ayant un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau, le ou les copolymères blocs et le composé lipophile à encapsuler et d'introduire plus ou moins rapidement cette solution organique dans une phase aqueuse, sous agitation (par exemple à l'aide de barreau magnétique, pâles ou turbine). La formation des micelles ou particules est  
15 instantanée. Le solvant est ensuite évaporé.

La méthode par dialyse consiste à cosolubiliser dans un solvant organique miscible à légèrement miscible à l'eau et pouvant avoir un point d'ébullition supérieur à celui de l'eau, le ou les copolymères  
20 bloc et le composé lipophile à encapsuler. Cette solution est introduite dans un sac de dialyse et dialysée contre de l'eau. L'eau de dialyse est régulièrement renouvelée, jusqu'à la dialyse complète du solvant. La même chose peut être envisagée avec des tensioactifs comme l'octyl glucoside, par exemple, à la place du solvant. C'est une solution  
25 aqueuse concentrée de tensioactifs qui solubilise le ou les copolymères et le composé lipophile pour avoir une solution limpide. Cette solution est ensuite dialysée jusqu'à élimination complète du tensioactif.

Une autre méthode, dite de Bangham, couramment utilisée pour faire des liposomes, peut être utilisée. Elle consiste à solubiliser dans  
30 un solvant organique, le ou les copolymères blocs et le composé lipophile à encapsuler, puis à évaporer le solvant afin d'obtenir un mélange homogène du ou des copolymères blocs et du composé lipophile à encapsuler. Au laboratoire, on pourra utiliser un évaporateur rotatif, industriellement un atomiseur, ou tout autre

méthode permettant d'évaporer un solvant. Ce mélange peut ensuite être directement hydraté, sous agitation, par une solution aqueuse.

5 D'une façon générale, toutes les méthodes connues de l'homme du métier pour synthétiser des liposomes et des nanoparticules peuvent être utilisées.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le copolymère amphiphile bloc est l'unique solvant du composé lipophile dans la composition.

10 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des pigments ou bien des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non, comme par exemple, des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme  
15 rutil et/ou anatase) de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont des agents photoprotecteurs bien connus en soi agissant par blocage physique (réflexion et/ou diffusion) du rayonnement UV. Des agents d'enrobage classique sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes  
20 de brevet EP-A-0 518 772 et EP-A-0 518 773.

Les compositions conformes à la présente invention peuvent contenir en outre des adjuvants cosmétiques classiques, notamment choisis parmi les corps gras, les sévants organiques, les épaississants  
25 ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les agents anti-radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les  $\alpha$ -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou tout autre ingrédient habituellement  
30 utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à

température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C.

Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (vaseline) ;  
5 végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (comme le benzoate d'alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> vendu sous la dénomination « Finsolv TN » par la société Finetex, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux  
10 des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras éthoxylés ou propoxylés ; siliconées (cyclométhicone de préférence à 4 ou 5 atomes de silicium, polydiméthylsiloxane ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes.

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de  
15 carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et  
polyols inférieurs.

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les  
20 acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose et les gommes de silicone comme par exemple un dérivé de polydiméthylsiloxane.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon  
25 les techniques bien connues de l'homme du métier, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions du type huile-dans-l'eau ou eau-dans-huile.

Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous  
forme de dispersion, notamment d'hydrodispersion, d'émulsion, simple  
30 ou complexe (H/E, E/H, H/E/H, ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2315991 et FR 2416008).

5 Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être utilisées comme compositions protectrices de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme compositions antisolaires ou encore comme produits de maquillage.

10 Lorsque les compositions cosmétiques selon l'invention sont utilisées pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolare, elles peuvent se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème  
15 ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de bâtonnet solide, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque les compositions cosmétiques selon l'invention sont utilisées pour la protection des cheveux, elles peuvent se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion  
20 vésiculaire non ionique. Elles peuvent constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de  
25 permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Lorsque les compositions cosmétiques selon l'invention sont utilisées comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton  
30 de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé « eye liner », elles peuvent se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

---

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention.

### Exemple 1

5

Le copolymère bloc est solubilisé dans du dichlorométhane avec de la DHEA en excès. Le solvant est évaporé sous pression réduite avec un évaporateur rotatif. Le film formé est alors hydraté avec de l'eau distillée, sous agitation, à une température comprise entre 20 et 80°C, pendant deux heures. Le taux de polymère dans l'eau est de l'ordre du pourcent. 24h après, cette suspension est centrifugée afin de séparer la DHEA non encapsulée dans les micelles de polymère.

10

Le surnageant est repris puis dosé par HPLC.

Nature Chimique	Solubilité	gain solubilité	Rapport en masse DHEA/ Polymère	PM	A/B ou A/B/A
PS-POE	0,061	61	1,22%	2000	1000/1000
PS-POE	0,036	36	0,72%	4000	1000/3000
Poly(Methyl Méthacrylate) / POE	0,055	55	1,10%	2000	1000/1000
Poly(Methyl Méthacrylate) / POE	0,023	23	0,46%	4000	1000/3000
Poly(Butyl Méthacrylate) /POE	0,052	25	1,04%	2000	1000/1000
Poly(Butyl Méthacrylate) /POE	0,034	34	0,68%	4000	1000/3000
POE-POP-POE	0,005	5	0,10%	14600	128/54/128
POE-POP-POE	0,002	2	0,04%	8400	75/30/75
POE-POP-POE	0,003	1	0,06%	2200	
POE-POP-POE	0,002	2	0,04%	4700	46/16/46
POE-POB-POE	0,031	31	0,62%	9000	3500/2000/3500
Eau	0,001				
PS-POE	0,01	10	0,20%	10600	3600/7000
PS-POE	0,06	60	1,20%	9000	3900/5100
PS-POE / PS-POE (90/10)	0,02	20	0,40%		3600/7000 / 12200/23900
PS-POE / PS-POE (90/10)	0,08	80	1,60%		3900/5100 / 12200/23900

5           PS : polystyrène  
            POE : poloxyéthylène  
            POP : poloxypropylène  
            POB : polyoxybutylène

Le gain de solubilité est calculé par rapport à la solubilité « naturelle » du composé lipophile dans l'eau.

10       On constate que les copolymères blocs POE-POP-POE ne permettent pas de solubiliser de façon suffisante (moins de quinze fois) la DHEA. Par contre, les polymères selon l'invention, comme les PS-POE, les méthyl méthacrylate-POE, butyl méthacrylate-POE ou même les POE-POB-POE permettent d'améliorer la solubilité de la DHEA dans l'eau,  
15       jusqu'à 80 fois.

#### Exemple 2

20       Le polymère bloc est solubilisé dans du dichlorométhane avec du Parsol<sup>®</sup> 1789 en excès. Le solvant est évaporé sous pression réduite avec un évaporateur rotatif. Le film formé est alors hydraté avec de l'eau distillée, sous agitation, à une température comprise entre 20 et 80°C, pendant 2h. Le taux de polymère dans l'eau est de l'ordre du  
25       pourcent. 24 heures plus tard, cette suspension est centrifugée afin de séparer le Parsol<sup>®</sup> 1789 qui n'a pas été encapsulé dans les micelles de polymère. Le surnageant, qui ne doit pas contenir de cristaux identifiables au microscope optique en lumière polarisée, est repris puis dosé par HPLC.

30

Nature chimique	Solubilité mg/ml	Gain de solubilité	Rapport en masse Parsol 1789 / polymère	A/B ou A/B/A
PS-POE	0,686	686	3,43%	1000/1000
PS-POE	0,34	340	1,70%	1000/3000
Méthyl Méthacrylate / POE	0,862	862	4,31%	1000/1000
Méthyl Méthacrylate / POE	0,43	430	2,15%	1000/3000
Butyl Méthacrylate /POE	1,008	1008	5,04%	1000/1000
Butyl Méthacrylate /POE	0,475	475	2,37%	1000/3000
POE-POP-POE	0,006	6	0,03%	75/30/75
POE-POB-POE	0,230	230	1,18%	3500/2000/3500
Eau	0,001			
PDMS/OE/OP	0,171	171	0,85%	PDMS/OE/OP
PDMS/OE/OP	0,186	186	0,93%	PDMS/OE/OP
PS-POE	0,171	171	0,85%	3600/7000
PS-POE	0,185	185	0,92%	3900/5100
PS-POE / PS-POE (90/10)	0,53	530	2,65%	3600/7000 / 12200/23900
PS-POE / PS-POE (90/20)	0,453	453	2,26%	3900/5100 / 12200/23900
PS-POE	0,529	529	2,64%	2300/3100
P(caprolactone)-POE	0,316	316	1,58%	800/5000
P(caprolactone)-POE	0,635	635	3,17%	1370/5000
PE-POE	0,164	164	0,82%	5000/5900
PE-POE	0,124	124	0,62%	4800/4800

PS : polystyrène

POE : poloxyéthylène

POP : poloxypropylène

POB : polyoxybutylène

5

Le gain de solubilité est calculé par rapport à la solubilité « naturelle » du composé lipophile dans l'eau.

10

De manière surprenante, là encore, les copolymères blocs selon l'invention solubilisent mieux le composé lipophile que ne le font les copolymères blocs POE-POP-POE.

**Exemple 3**Emulsion huile dans eau

5	<i>Phase Huileuse :</i>		
	Monostéarate de diglycérol	2,0	%
	PEG-20 stearate	1,5	%
	N Stearoyl L glutamique acide di sodique (Acyl glutamate HS 21 (Ajinomoto)	0,5	%
10	Huile de vaseline	3	%
	Vaseline	1	%
	Stéaryl Heptanoate	3	%
	Huile d'amande d'abricot	5	%
	Polyisobutène hydrogéné	5	%
15	Isocétyl palmitate	2	%
	Silicone volatile	5	%
	Vitamine E	0,5	%
	Conservateur	0,3	%
20	<i>Phase aqueuse 1</i>		
	Glycérol	5	%
	Conservateurs	1	%
	Eau distillée	Qsp 100	%
25	<i>Phase aqueuse 2</i>		
	Carbomer	0,4	%
	Eau distillée	15	%
	Conservateurs	0,1	%
	Triéthanolamine	0,4	%
30	<i>Phase aqueuse 3</i>		
	Suspension aqueuse de ME 10-10 (Méthyl Méthacrylate/POE 1000/1000) à 20% dans l'eau, contenant 8% de Parsol <sup>®</sup> 1789	10	%
35	<u>Mode opératoire</u> : la phase aqueuse 1 est introduite à 60°C dans la phase huileuse à 60°C, sous agitation très vive. On maintient la température et l'agitation pendant 30 minutes. La suspension est ensuite amenée à température ambiante.		
40	La phase aqueuse 2 est alors dispersée à l'aide d'un disperseur non cisailant. La phase aqueuse 3 (suspension de micelles) est ensuite introduite sous agitation légère.		



## Exemple 4

5

Emulsion huile dans eau*Phase Huileuse :*

	Monostéarate de diglycérol	2,0	%
10	PEG-20 stearate	1,5	%
	N Stearoyl L glutamique acide di sodique (Acyl glutamate HS 21 (Ajinomoto))	0,5	%
	Huile de vaseline	3	%
	Vaseline	1	%
15	Stéaryl Heptanoate	3	%
	Huile d'amande d'abricot	5	%
	Polyisobutène hydrogéné	5	%
	Isocétyl palmitate	2	%
	Silicone volatile	5	%
20	Vitamine E	0,5	%
	Conservateur	0,3	%

*Phase aqueuse 1*

	Glycérol	5	%
25	Conservateurs	1	%
	Eau distillée	Qsp 100	%

*Phase aqueuse 2*

	Carbomer	0,4	%
30	Eau distillée	15	%
	Conservateurs	0,1	%
	Triéthanolamine	0,4	%

*Phase aqueuse 3*

35	Suspension aqueuse de PS-POE (1000-1000) à 20% dans l'eau, contenant 1% de DHEA par rapport au polymère	10	%
----	---	----	---

40 Mode opératoire : la phase aqueuse 1 est introduite à 60°C dans la phase huileuse à 60°C, sous agitation très vive. On maintient la température et l'agitation pendant 30 minutes. La suspension est ensuite amenée à température ambiante.

La phase aqueuse 2 est alors dispersée à l'aide d'un disperseur non cisaillant. La phase aqueuse 3 (suspension de micelles) est ensuite introduite sous agitation légère.

5

### Exemple 5

On solubilise une huile essentielle de lavande en formant une suspension micellaire de Butylméthacrylate-POE (1000-1000)

10

#### Phase aqueuse 1

	Butylméthacrylate-POE (1000-1000)	10	%
	Huile essentielle de lavande	0,15	%
15	Eau distillée	80	%

#### Phase aqueuse 2

	Glycérol	3	%
	Conservateurs	0,3	%
20	Eau distillée	Qsp 100	%

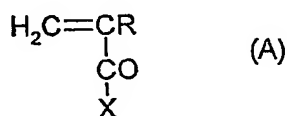
25

Mode opératoire : la phase aqueuse 1 est chauffée à 60°C, puis est mélangée sous agitation à la phase aqueuse 2, elle-même préalablement chauffée à 60°C. On maintient la température et l'agitation pendant 30 minutes. La composition est ensuite amenée à température ambiante.

## REVENDECATIONS

1 Procédé de solubilisation d'au moins un composé lipophile  
 5 dans une phase aqueuse, caractérisé en ce qu'il consiste à associer  
 audit composé lipophile une quantité efficace d'au moins un  
 copolymère amphiphile bloc comportant au moins un bloc polymérique  
 hydrophile ionique ou non ionique et au moins un bloc polymérique  
 hydrophobe obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes  
 10 choisis parmi :

- le styrène et ses dérivés tels que le 4-butylstyrène,
- l'acétate de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ ,
- les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  dans laquelle R est un  
 15 radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de  
 1 à 6 atomes de carbone,
- l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- la caprolactone, le caprolactame,
- les alcènes tels que l'éthylène, le propylène, le butylène et le  
 20 butadiène,
- les oxydes d'alkylène comportant au moins 4 atomes de  
 carbone, et de préférence de 4 à 6 atomes de carbone,
- les dérivés siliconés, conduisant après polymérisation à des  
 polymères siliconés tels que le polydiméthylsiloxane,
- 25 - les monomères vinyliques hydrophobes de formule (A)  
 suivante :



- 30 dans laquelle :
- R est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,

- X est choisi parmi :

5                   - les oxydes d'alkyle de type  $-OR'$  où  $R'$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement sulfonique ( $-SO_3^-$ ), sulfate ( $-SO_4^-$ ), phosphate ( $-PO_4H_2^-$ ) ; hydroxy ( $-OH$ ) ; amine primaire ( $-NH_2$ ) ; amine secondaire ( $-NHR_1$ ), tertiaire ( $-NR_1R_2$ ) ou quaternaire ( $-N^+R_1R_2R_3$ ) avec  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1  
10 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R' + R_1 + R_2 + R_3$  ne dépasse pas 22.

                  - les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR'$  et  $-NR'R''$  dans lesquels  $R'$  et  $R''$  sont, indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant de 1 à  
15 22 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R' + R''$  ne dépasse pas 22,  $R'$  et  $R''$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-OH$ ) ; sulfonique ( $-SO_3^-$ ) ; sulfate ( $-SO_4^-$ ) ; phosphate ( $-PO_4H_2^-$ ) ; amine primaire ( $-NH_2$ ) ; amine secondaire ( $-NHR_1$ ), tertiaire ( $-NR_1R_2$ ) et/ou quaternaire ( $-N^+R_1R_2R_3$ ) avec  $R_1$ ,  $R_2$  et  
20  $R_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R' + R'' + R_1 + R_2 + R_3$  ne dépasse pas 22,  $R'$  et  $R''$  pouvant également être des  
25 radicaux perfluoroalkyles, de préférence ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

2 Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le poids moléculaire du copolymère bloc est compris entre 1000 et 100.000.

30 3 Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport en poids du ou des blocs polymériques hydrophiles ioniques ou non ioniques sur le ou les blocs polymériques hydrophobes est compris entre 1/100 et 50/1.

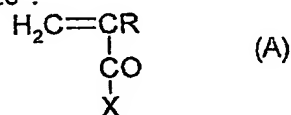
4 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport de concentrations en poids entre le composé lipophile et le copolymère amphiphile bloc est compris entre 0,005 et 0,5, et de préférence entre 0,005 et 0,2.

5 5 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc polymérique hydrophobe est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, 10 l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate d'éthyle 2-hexyle, l'acrylate d'éthyle perfluorocyclo et le (méth)acrylate de trifluorométhyle.

15 6 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc polymérique hydrophile ionique est obtenu à partir de monomères hydrosolubles ou de leurs sels, choisis parmi

- l'acide (méth)acrylique,
- l'acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS),
- l'acide styrène sulfonique,
- 20 - l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
- l'acide vinyl phosphonique,
- l'anhydride maléique,
- l'acide itaconique,
- le chlorure de diméthylallyl ammonium,
- 25 - le méthacrylate de diméthylaminoéthyl quaternisé (MADAME),
- le chlorure de (méth)acryloamido propyl triméthyl ammonium (APTAC et MAPTAC),
- le chlorure de méthylvinylimidazolium,
- 30 - les monomères vinyliques hydrophobes de formule (A)

suiivante :



dans laquelle :

- R est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,

- X est choisi parmi :

- 5                   - les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}'$  où  $\text{R}'$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ) et/ou sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ) et/ou phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ) et/ou amine quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de  $\text{R}' + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$  ne dépasse pas 6. Le radical  $\text{R}'$  est éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_1$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}' + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$  ne dépasse pas 6 ;
- 10
- 15
- 20                   - les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}'$  et  $-\text{NR}'\text{R}''$  dans lesquels  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}' + \text{R}''$  ne dépasse pas 6,  $\text{R}'$  et/ou  $\text{R}''$  étant éventuellement substitués par au moins un groupement sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ) et/ou sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ) et/ou phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ) et/ou amine quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de  $\text{R}' + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$  ne dépasse pas 6, les radicaux  $\text{R}'$  et/ou  $\text{R}''$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_1$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné,
- 25
- 30

linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R' + R'' + R_1 + R_2 + R_3$  ne dépasse pas 6.

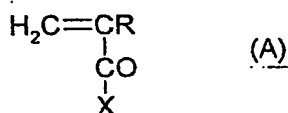
5 7 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc hydrophile ionique est choisi parmi les dérivés d'acide acrylique.

8 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le bloc hydrophile est non ionique.

10 9 Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le bloc polymérique hydrophile non ionique est obtenu à partir de monomères hydrosolubles choisis parmi

- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- 15 - les N-vinylactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,
- l'alcool vinylique de formule  $CH_2=CHOH$ ,
- le (méth)acrylate de glycidyle,
- 20 - les monomères vinyliques hydrophobes de formule (A)

suivante :



25 dans laquelle :

- R est choisi parmi H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ou  $-C_3H_7$ ,
- X est choisi parmi :

30 - les oxydes d'alkyle de type  $-OR'$  où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-OH$ ) ; amine primaire ( $-NH_2$ ) ; amine secondaire ( $-NHR_1$ ), tertiaire ( $-NR_1R_2$ ) avec

$R_1, R_2$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R' + R_1 + R_2$  ne dépasse pas 6 ;

- 5 - les groupements  $-NH_2, -NHR'$  et  $-NR'R''$  dans lesquels  $R'$  et  $R''$  sont, indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R' + R''$  ne dépasse pas 6,  $R'$  et  $R''$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chloré, fluor) ; un
- 10 groupement hydroxy ( $-OH$ ) ; amine primaire ( $-NH_2$ ) ; amine secondaire ( $-NHR_1$ ), tertiaire ( $-NR_1R_2$ ) avec  $R_1$  et  $R_2$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme
- 15 des atomes de carbone de  $R' + R'' + R_1 + R_2$  ne dépasse pas 6.

10 Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le bloc polymérique hydrophile non ionique est choisi parmi le polyoxyde d'éthylène et la polyvinylpyrrolidone.

- 20 11 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc polymérique hydrophobe est choisi parmi le polystyrène, le poly(tert.-butylstyrène), le polyméthylméthacrylate, le polyéthylacrylate, le polybutylméthacrylate, les polycaprolactones, les polycaprolactames, les polydiméthylsiloxanes, les polyoxydes d'alkylène en  $C_3-C_6$ , le
- 25 poly(acide aspartique), le poly(acide lactique), le poly(acide glycolique), la polyleucine, le polybutadiène, le polyéthylène, le polypropylène, le polybutylène.

- 30 12 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère bloc est choisi parmi les copolymères blocs suivants :

- polystyrène/polyoxyéthylène
- polyméthylméthacrylate/polyoxyéthylène
- polybutylméthacrylate/polyoxyéthylène
- polyoxybutylène/polyoxyéthylène



- polycaprolactone/polyoxyéthylène
- polyéthylène/polyoxyéthylène
- polyoxyéthylène/polyoxybutylène/polyoxyéthylène.

13 Procédé selon l'une quelconque des revendications  
5 précédentes, caractérisé en ce que le composé lipophile est choisi  
parmi les agents émollients, les anti-inflammatoires, les anti-bactériens, les anti-  
fongiques, les anti-viraux, les anti-séborrhéiques, les anti-acnéiques, les  
kératolytiques, les anti-histaminiques, les anesthésiques, les agents cicatrisants, les  
10 modificateurs de la pigmentation, les accélérateurs de bronzage, les agents de  
brunissage artificiel, les liporégulateurs, les agents anti-vieillessement et anti-rides,  
les émollients, les agents rafraîchissants, les cicatrisants, les protecteurs vasculaires,  
les répulsifs d'insectes, les déodorants, les agents anti-pelliculaires, les agents anti-  
chute de cheveux, les huiles essentielles pouvant notamment être choisies parmi les  
15 huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétiver, de litsea cubeba, de citron,  
de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle,  
d'hysopé, de carvi, d'orange, de géraniole, et de cade, les parfums, les filtres solaires,  
les anti-oxydants, les piègeurs de radicaux libres, les agents hydratants.

14 Procédé selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisé en ce que le composé lipophile est choisi  
20 parmi les vitamines telles que la vitamine A (rétinol) ou des esters de  
celle-ci, la vitamine E ou des esters de celle-ci tels que l'acétate de  
tocophérol, la vitamine D ou des dérivés de celle-ci et la vitamine F ou  
de dérivés de celle-ci ; les carotènes tels que le  $\beta$ -carotène et les  
dérivés de ceux-ci tels le lycopène et les dérivés de l'acide  
25 salicylique.

15 Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les  
dérivés de l'acide salicylique sont choisis parmi les dérivés d'acide n-  
octanoyl-5-salicylique, n-décanoyl-5-salicylique, n-dodécanoyl-5-  
salicylique, n-octyl-5-salicylique, n-heptyloxy-5-salicylique, n-  
30 heptyloxy-4-salicylique, 5-tert-octylsalicylique, 3-tert-butyl-5-  
méthylsalicylique, 3-tert-butyl-6-méthylsalicylique, 3,5-  
diisopropylsalicylique, 5-butoxysalicylique, 5-octyloxysalicylique,  
propanoyl-5-salicylique, n-hexadécanoyl-5-salicylique, n-oléoyl-5-

salicylique, benzoyl-5-salicylique, leurs sels monovalents et divalents et leurs mélanges.

16 Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les  
5 filtres solaires sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés  
cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés  
salicyliques ; les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine, de  
préférence les dérivés de 1,3,5-triazine ; les dérivés de la  
benzophénone ; les dérivés de  $\beta$ - $\beta'$ -diphénylacrylate ; les dérivés de  
10 benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de  
benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les  
dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de  
méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les polymères filtres et  
silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène ; les 4,4-  
diarylbutadiènes et leurs mélanges.

15 17 Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que les  
dérivés de 1,3,5-triazine sont choisis parmi les composés suivants :

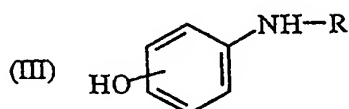
- 20 - la 2-[(p-(tertiobutylamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine
- la 2,4,6-tris[p'-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,
- la 2,4-bis {[4-2-éthyl-hexyloxy]-2-hydroxy}-phenyl}-6-(4-méthoxy-  
phenyl)-1,3,5-triazine
- la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine  
et leurs mélanges.

25 18 Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le  
dérivé de dibenzoylméthane est le Butyl Methoxydibenzoylmethane.

19 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,  
caractérisé en ce que le composé lipophile est choisi parmi

- 30 - la déhydroépiandrosterone (DHEA) et ses précurseurs et dérivés  
biologiques, à l'exception du cholestérol et de ses esters et des stérols  
végétaux tels que les phytostérols et sitostérols, et de leurs esters,
- les acides triterpène pentacycliques tels que l'acide ursolique et  
l'acide oléanolique
- les hydroxystilbènes,
- les isoflavonoïdes.

- les dérivés d'aminophénol de formule



5 dans laquelle R est un radical correspondant à l'une des formules (i), (ii) ou (iii) suivantes

(i)  $-\text{CO}-\text{NR}_1\text{R}_2$

(ii)  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_3$

(iii)  $-\text{SO}_2-\text{R}_3$

10 où

$\text{R}_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_{1-6}$ , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, éventuellement hydroxylé,

$\text{R}_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical choisi parmi les radicaux alkyle, saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, en  $\text{C}_{12}$  à  $\text{C}_{30}$ , éventuellement hydroxylés, et

15  $\text{R}_3$  représente un radical choisi parmi les radicaux alkyle en  $\text{C}_{12}$  à  $\text{C}_{30}$ , saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, y compris polycycliques condensés, et éventuellement hydroxylés.

20 Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le composé lipophile est choisi parmi la déhydroépiandrostérone (DHEA), le sulfate de DHEA, la 7-hydroxy-DHEA, la 7-céto-DHEA, la prednisolone, la prednisone, la progestérone, la prégnénolone, la testostérone, la diosgénine, l'hécogénine, l'acide ursolique, l'acide oléanolique, le resvératrol et le N-cholestéryloxy-carbonyl-4-aminophénol, les isoflavonoïdes dont la solubilité dans l'eau à

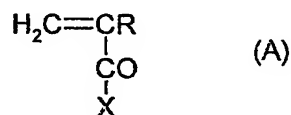
25 température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) est inférieure à 0,01%.

21 Composition cosmétique comprenant au moins une phase aqueuse, au moins un composé lipophile et une quantité efficace d'au moins un copolymère amphiphile bloc comportant au moins un bloc polymérique hydrophile ionique ou non ionique et au moins un bloc

30 polymérique hydrophobe choisi parmi

- le styrène et ses dérivés tels que le 4-butylstyrène,

- l'acétate de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ ,
- les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- 5       - l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- la caprolactone, le caprolactame,
- les alcènes tels que l'éthylène, le propylène, le butylène et le butadiène,
- 10       - les oxydes d'alkylène comportant plus de 4 atomes de carbone, et de préférence de 4 à 6 atomes de carbone,
- les dérivés siliconés, conduisant après polymérisation à des polymères siliconés tels que le polydiméthylsiloxane,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (A)
- 15       suivante :



- dans laquelle :
- 20       - R est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,
  - X est choisi parmi :
    - les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}'$  où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ), sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ), phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ) ; hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_1$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) ou quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}' + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$  ne dépasse pas 22,
  - 25
  - 30

- les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR'$  et  $-NR'R''$  dans lesquels  $R'$  et  $R''$  sont, indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R' + R''$  ne dépasse pas 22,  $R'$  et  $R''$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy ( $-OH$ ); sulfonique ( $-SO_3^-$ ); sulfate ( $-SO_4^-$ ); phosphate ( $-PO_4H_2^-$ ); amine primaire ( $-NH_2$ ); amine secondaire ( $-NHR_1$ ), tertiaire ( $-NR_1R_2$ ) et/ou quaternaire ( $-N^+R_1R_2R_3$ ) avec  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R' + R'' + R_1 + R_2 + R_3$  ne dépasse pas 22,  $R'$  et  $R''$  pouvant également être des radicaux perfluoroalkyles, de préférence ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

22 Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le copolymère amphiphile bloc est l'unique solvant du composé lipophile dans la composition.

23 Composition selon la revendication 21 ou 22, caractérisée en ce que le poids moléculaire du copolymère bloc est compris entre 1000 et 100.000.

24 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisée en ce que le rapport en poids du ou des blocs polymériques hydrophiles ioniques ou non ioniques sur le ou les blocs polymériques hydrophobes est compris entre 1/100 et 50/1.

25 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, caractérisée en ce que le rapport de concentrations en poids entre le composé lipophile et le ou les copolymères blocs est compris entre 0,005 et 0,5, et de préférence entre 0,005 et 0,02.

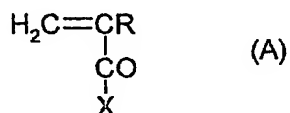
26 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 25, caractérisée en ce que le bloc polymérique hydrophobe est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de

cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate d'éthyle 2-hexyle, l'acrylate d'éthyle perfluorooctyle et le (méth)acrylate de trifluorométhyle.

27 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, caractérisée en ce que le bloc hydrophile est non ionique.

28 Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce que le bloc polymérique hydrophile non ionique est obtenu à partir de monomères hydrosolubles choisis parmi

- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butylolactame et la N-vinylcaprolactame,
- l'alcool vinylique de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ ,
- le (méth)acrylate de glycidyle,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (A) suivante :



dans laquelle :

- R est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,
- X est choisi parmi :
  - les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}'$  où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_1$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ) avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de

carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R' + R_1 + R_2$  ne dépasse pas 6 ;

- les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR'$  et  $-NR'R''$  dans lesquels  $R'$  et  $R''$  sont, indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R' + R''$  ne dépasse pas 6,  $R'$  et  $R''$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-OH$ ) ; amine primaire ( $-NH_2$ ) ; amine secondaire ( $-NHR_1$ ), tertiaire ( $-NR_1R_2$ ) avec  $R_1$  et  $R_2$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R' + R'' + R_1 + R_2$  ne dépasse pas 6.

29 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 27, caractérisée en ce le bloc polymérique hydrophile non ionique est choisi parmi le polyoxyde d'éthylène et la polyvinylpyrrolidone.

30 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 29, caractérisée en ce que le bloc polymérique hydrophobe est choisi parmi le polystyrène, le poly(tert.-butylstyrène), le polyméthylméthacrylate, le polyéthylacrylate, le polybutylméthacrylate, les polycaprolactones, les polycaprolactames, les polydiméthylsiloxanes, les polyoxydes d'alkylène en  $C_3-C_6$ , le poly(acide aspartique), le poly(acide lactique), le poly(acide glycolique), la polyleucine, le polybutadiène, le polyéthylène, le polypropylène, le polybutylène.

31 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 30, caractérisée en ce que le copolymère bloc est choisi parmi les copolymères blocs suivants :

- polystyrène/polyoxyéthylène
- polyméthylméthacrylate/polyoxyéthylène
- polybutylméthacrylate/polyoxyéthylène
- polyoxybutylène/polyoxyéthylène
- polycaprolactone/polyoxyéthylène
- polyéthylène/polyoxyéthylène

- polyoxyéthylène/polyoxybutylène/polyoxyéthylène.

32 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 31, caractérisée en ce que le composé lipophile est choisi parmi les agents émollients, les anti-inflammatoires, les anti-bactériens, les anti-fongiques, les anti-viraux, les anti-séborrhéiques, les anti-acnéiques, les kératolytiques, les anti-histaminiques, les anesthésiques, les agents cicatrisants, les modificateurs de la pigmentation, les accélérateurs de bronzage, les agents de brunissage artificiel, les liporégulateurs, les agents anti-vieillessement et anti-rides, les émollients, les agents rafraîchissants, les cicatrisants, les protecteurs vasculaires, les répulsifs d'insectes, les déodorants, les agents anti-pelliculaires, les agents anti-chute de cheveux, les huiles essentielles pouvant notamment être choisies parmi les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétiver, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géraniole, et de cade, les parfums, les filtres solaires, les anti-oxydants, les piégeurs de radicaux libres, les agents hydratants, les vitamines.

33 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 32, caractérisée en ce que le composé lipophile est choisi parmi les vitamines telles que la vitamine A (rétinol) ou des esters de celle-ci, la vitamine E ou des esters de celle-ci tels que l'acétate de tocophérol, la vitamine D ou des dérivés de celle-ci et la vitamine F ou de dérivés de celle-ci ; les carotènes tels que le  $\beta$ -carotène et les dérivés de ceux-ci tels le lycopène et les dérivés de l'acide salicylique.

34 Composition selon la revendication 33, caractérisée en ce que les dérivés de l'acide salicylique sont choisis parmi les dérivés d'acide n-octanoyl-5-salicylique, n-décanoyl-5-salicylique, n-dodécanoyl-5-salicylique, n-octyl-5-salicylique, n-heptyloxy-5-salicylique, n-heptyloxy-4-salicylique, 5-tert-octylsalicylique, 3-tert-butyl-5-méthylsalicylique, 3-tert-butyl-6-méthylsalicylique, 3,5-diisopropylsalicylique, 5-butoxysalicylique, 5-octyloxysalicylique, propanoyl-5-salicylique, n-hexadécanoyl-5-salicylique, n-oléoyl-5-salicylique, benzoyl-5-salicylique, leurs sels monovalents et divalents et leurs mélanges.

35 Composition selon la revendication 32, caractérisée en ce que les filtres solaires sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés

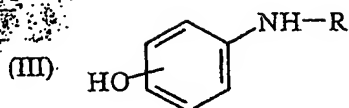


5 cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques ; les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine, de préférence les dérivés de 1,3,5-triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta$ - $\beta'$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les polymères filtres et  
10 silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène ; les 4,4-diarylbutadiènes et leurs mélanges.

36 Composition selon la revendication 35, caractérisée en ce que le dérivé de 1,3,5-triazine est choisi parmi les composés suivants :  
- la 2-[(p-(tertiobutylamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)]-1,3,5-triazine,  
15 - la 2,4,6-tris[p'-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,  
- la 2,4-bis {[4-2-éthyl-hexyloxy]-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine,  
- la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine,  
et leurs mélanges.

20 37 Composition selon la revendication 36, caractérisée en ce que le dérivé de dibenzoylméthane est le Butyl Methoxydibenzoylmethane.

38 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 31, caractérisée en ce que le composé lipophile est choisi parmi ———  
25 - la déhydroépiandrostérone (DHEA) et ses précurseurs et dérivés biologiques, à l'exception du cholestérol et de ses esters et des stérols végétaux tels que les phytostérols et sitostérols, et de leurs esters,  
- les acides triterpène pentacycliques tels que l'acide ursolique et l'acide oléanolique  
30 - les hydroxystilbènes,  
- les isoflavonoïdes,  
- les dérivés d'aminophénol de formule



dans laquelle R est un radical correspondant à l'une des formules (i), (ii) ou (iii) suivantes

- 5 (i)  $-\text{CO}-\text{NR}_1\text{R}_2$   
 (ii)  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_3$   
 (iii)  $-\text{SO}_2-\text{R}_3$

où

- 10  $\text{R}_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_{1-6}$ , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, éventuellement hydroxylé,  
 $\text{R}_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical choisi parmi les radicaux alkyle, saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, en  $\text{C}_{12}$  à  $\text{C}_{30}$ , éventuellement hydroxylés, et  
 15  $\text{R}_3$  représente un radical choisi parmi les radicaux alkyle en  $\text{C}_{12}$  à  $\text{C}_{30}$ , saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés ou cycliques, y compris polycycliques condensés, et éventuellement hydroxylés.

39 Composition selon la revendication 38, caractérisée en ce que le composé lipophile est choisi parmi la déhydroépiandrostérone (DHEA), le sulfate de DHEA, la 7-hydroxy-DHEA, la 7-céto-DHEA, la 20 prednisolone, la prednisone, la progestérone, la prégnénolone, la testostérone, la diosgénine, l'hécogénine, l'acide ursolique, l'acide oléanolique, le resvératrol et le N-cholestéryloxy-carbonyl-4-aminophénol, les isoflavonoïdes dont la solubilité dans l'eau à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) est inférieure à 0,01%.

25 40 Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 39, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un ou plusieurs adjuvants de formulation choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les opacifiants, les stabilisants, les agents anti-mousse, les conservateurs, les charges, les séquestrants, les 30 propulseurs, et les colorants.

PCT Application

**EP0313050**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

---

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**